

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication : 2 817 743

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : 00 16164

(51) Int Cl<sup>7</sup> : A 61 K 7/032, A 61 K 7/021, 7/06, 7/48, 7/043

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 12.12.00.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 14.06.02 Bulletin 02/24.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

(71) Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

(72) Inventeur(s) : COLLIN NATHALIE.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : L'OREAL.

(54) UTILISATION D'UN POLYMERE POUR OBTENIR UN MAQUILLAGE RAPIDE DES MATIERES KERATINIQUES.

(57) L'invention a pour objet l'utilisation d'une quantité efficace d'un premier polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et éventuellement b) au moins une chaîne grasse pendante et/ ou au moins une chaîne grasse terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs hydrocarbonés, dans une composition de maquillage comprenant un milieu physiologiquement acceptable contenant une phase grasse, comme agent pour augmenter la rapidité de maquillage sur les matières kératiniques et/ ou pour augmenter l'adhérence sur lesdites matières kératiniques et/ ou pour augmenter rapidement la charge du maquillage déposé sur les matières kératiniques.

FR 2 817 743 - A1



BEST AVAILABLE COPY

La présente invention a pour objet l'utilisation d'une composition de maquillage comprenant un polymère particulier pour obtenir un maquillage rapide des matières kératiniques. L'utilisation selon l'invention est plus particulièrement destinée  
5 aux fibres kératiniques, notamment sensiblement longitudinales, d'êtres humains tels que les cils, les sourcils et les cheveux ou bien encore les faux-cils ou les postiches. Plus spécialement, la composition est un mascara. Par mascara, on entend une composition de maquillage des cils, une base de maquillage, un produit à appliquer sur un maquillage, dit encore top-coat, ou bien encore un produit  
10 de traitement cosmétique des cils.

Les compositions de revêtement des cils, appelées mascara, comprennent généralement, de façon connue, au moins une cire et au moins un polymère filmogène pour déposer un film de maquillage sur les cils et gainer ces derniers, comme le  
15 décrit par exemple les documents WO-A-91/12793 et WO-A-95/15741. Les utilisatrices attendent pour ces produits de bonnes propriétés cosmétiques telles que l'adhérence sur les cils, un allongement ou un recourbement des cils, ou bien encore une bonne tenue du mascara dans le temps, notamment une bonne résistance aux frottements par exemple des doigts ou des tissus (mouchoirs, serviettes).  
20

Toutefois, avec ces compositions, les propriétés de maquillage comme le gainage, l'allongement ou le recourbement des cils sont obtenus lorsqu'une quantité importante de produit est déposée sur les cils à l'aide d'un applicateur, telle qu'une  
25 brosse à mascara. L'utilisatrice doit donc appliquer plusieurs fois la brosse imprégnée de produit sur les cils, ce qui demande de consacrer un certain temps pour se maquiller et obtenir les résultats de maquillage souhaités. Or ce temps peut être perçu comme beaucoup trop long par les utilisatrices pressées. Un besoin existe donc de disposer de mascaras permettant d'obtenir rapidement et facilement le maquillage attendu.  
30

Le but de la présente invention est de disposer d'une composition de maquillage des matières kératiniques, notamment des fibres kératiniques tels que les cils, s'appliquant facilement sur les matières kératiniques et conduisant rapidement à  
35 un maquillage présentant de bonnes propriétés cosmétiques.

Les inventeurs ont constaté de façon surprenante que l'utilisation d'un polymère à hétéroatome particulier dans une composition cosmétique permet d'améliorer les propriétés d'adhérence de la composition sur les matières kératiniques, notamment  
40 sur les fibres kératiniques comme les cils. La composition s'applique facilement sur les matières kératiniques et permet de déposer rapidement la composition en quantité suffisante pour obtenir un maquillage présentant les propriétés cosmétiques attendues. En particulier, on obtient rapidement un dépôt épais du

maquillage sur les matières kératiniques ce qui évite aux utilisatrices d'appliquer trop longtemps la composition sur les matières kératiniques. La composition permet donc un maquillage rapide (ou maquillage "express") des matières kératiniques.

- 5 Ainsi, pour un mascara, on obtient un maquillage qui épaissit rapidement les fibres kératiniques, notamment les cils ; on constate ainsi une charge instantanée des cils.

- 10 De façon plus précise, l'invention a pour objet l'utilisation d'une quantité efficace d'un premier polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et éventuellement b) au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne grasse terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à  
15 ces motifs hydrocarbonés, dans une composition de maquillage comprenant un milieu physiologiquement acceptable contenant une phase grasse, comme agent pour augmenter la rapidité de maquillage sur les matières kératiniques et/ou pour augmenter l'adhérence sur lesdites matières kératiniques et/ou pour augmenter rapidement la charge du maquillage déposé sur les matières kératiniques.

- 20 L'invention a également pour objet l'utilisation d'un premier polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et éventuellement b) au moins une chaîne grasse pendante et/ou au  
25 moins une chaîne grasse terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs hydrocarbonés, dans une composition à maquillage rapide et/ou de bonne adhérence sur et/ou chargeant rapidement les matières kératiniques, ladite composition comprenant un milieu physiologiquement acceptable contenant une phase grasse.

- 30 L'invention a encore pour objet un procédé cosmétique pour augmenter l'adhérence et/ou la charge rapide d'une composition cosmétique de maquillage, consistant à introduire dans ladite composition contenant une phase grasse un premier polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000,  
35 comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et éventuellement b) au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne grasse terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs hydrocarbonés.

- 40 L'invention a aussi pour objet un procédé cosmétique pour maquiller rapidement les matières kératiniques, consistant à introduire dans une composition cosmétique de maquillage comprenant une phase grasse un premier polymère de masse

moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et éventuellement b) au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne grasse terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs hydrocarbonés.

Par milieu physiologiquement acceptable, on entend un milieu non toxique et susceptible d'être appliquée sur la peau, les phanères ou les lèvres d'êtres humains, comme un milieu cosmétique.

10

Par "chaînes fonctionnalisées" au sens de l'invention, on entend une chaîne alkyle comportant un ou plusieurs groupes fonctionnels ou réactifs notamment choisis parmi les groupes amides, hydroxyle, éther, oxyalkylène ou polyoxyalkylène, halogène, dont les groupes fluorés ou perfluorés, ester, siloxane, polysiloxane. En outre, les atomes d'hydrogène d'une ou plusieurs chaînes grasses peuvent être substituées au moins partiellement par des atomes de fluor.

15

Selon l'invention, ces chaînes peuvent être liées directement au squelette polymérique ou via une fonction ester ou un groupement perfluoré.

20

Par "polymère", on entend au sens de l'invention un composé ayant au moins 2 motifs de répétition, et de préférence au moins 3 motifs de répétition.

25

Par "motifs de répétition hydrocarbonés", on entend au sens de l'invention un motif comportant de 2 à 80 atomes de carbone, et de préférence de 2 à 60 atomes de carbone, portant des atomes d'hydrogène et éventuellement des atomes d'oxygène, qui peut être linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé. Ces motifs comprennent, en outre, chacun de un à plusieurs hétéroatomes avantageusement non pendants et se trouvant dans le squelette polymérique. Ces hétéroatomes sont choisis parmi les atomes d'azote, de soufre, de phosphore et leurs associations, associés éventuellement à un ou plusieurs atome d'oxygène. De préférence, les motifs comportent un atome d'azote en particulier non pendant. Ces motifs comportent, en outre, avantageusement, un groupe carbonyle.

30

Les motifs à hétéroatome sont en particulier des motifs amide formant un squelette du type polyamide, des motifs carbamate et/ou urée formant un squelette polyuréthane, polyurée et/ou polyurée-uréthane. De préférence, ces motifs sont des motifs amide. Avantageusement, les chaînes pendantes sont liées directement à l'un au moins des hétéroatomes du squelette polymérique.

40

Le premier polymère peut comprendre entre les motifs hydrocarbonés des motifs siliconés ou des motifs oxyalkylénés.

En outre, le premier polymère de la composition de l'invention comprend avantageusement de 40 à 98 % de chaînes grasses par rapport au nombre total des motifs à hétéroatome et des chaînes grasses et mieux de 50 à 95 %. La nature et la proportion des motifs à hétéroatome est fonction de la nature de la phase grasse et est en particulier similaire à la nature polaire de la phase grasse. Ainsi, plus les motifs à hétéroatome sont polaires et en proportion élevée dans le premier polymère, ce qui correspond à la présence de plusieurs hétéroatomes, plus le premier polymère a de l'affinité avec les huiles polaires. En revanche, plus les motifs à hétéroatome sont peu polaires voire apolaires ou en proportion faible, plus le premier polymère a de l'affinité avec les huiles apolaires.

Le premier polymère est avantageusement un polyamide. Aussi, l'invention a également pour objet les utilisations et les procédés tels que définis précédemment dans lesquels le premier polymère est un polymère de polyamide de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs répétitifs amide, et b) éventuellement au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 8 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs amide.

De préférence, les chaînes grasses pendantes sont liées à l'un au moins des atomes d'azote des motifs amide du premier polymère.

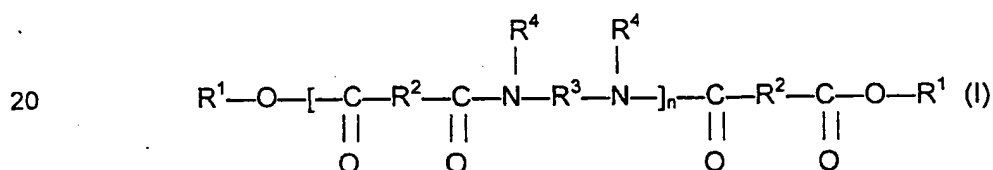
En particulier, les chaînes grasses de ce polyamide représentent de 40 à 98 % du nombre total des motifs amide et des chaînes grasses, et mieux de 50 à 95 %.

Avantageusement, le premier polymère, et en particulier le polyamide, de la composition selon l'invention présente une masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000 (notamment allant de 1000 à 100 000), en particulier inférieure à 50 000 (notamment allant de 1000 à 50 000), et plus particulièrement allant de 1000 à 30 000, de préférence de 2000 à 20 000, et mieux de 2000 à 10 000.

Comme premiers polymères préférés utilisables dans l'invention, on peut citer les polyamides ramifiés par des chaînes grasses pendantes et/ou des chaînes grasses terminales ayant de 6 à 120 atomes de carbone et mieux de 8 à 120 et notamment de 12 à 68 atomes de carbone, chaque chaîne grasse terminale étant liée au squelette polyamide par au moins un groupe de liaison en particulier ester. De préférence, ces polymères comportent une chaîne grasse à chaque extrémité du squelette polymérique et en particulier du squelette polyamide. Comme autre groupe de liaison on peut citer les groupes éther, amine, urée, uréthane, thioester, thiurée, thiouréthane.

Ces premiers polymères sont de préférence des polymères résultant d'une polycondensation entre un diacide carboxylique ayant au moins 32 atomes de carbone (ayant notamment de 32 à 44 atomes de carbone) avec une diamine ayant au moins 2 atomes de carbone (notamment de 2 à 36 atomes de carbone). Le diacide est de préférence un dimère issu d'acide gras à insaturation éthylénique ayant au moins 16 atomes de carbone, de préférence de 16 à 24 atomes de carbone, comme l'acide oléique, linoléique ou linolénique. La diamine est de préférence l'éthylène diamine, l'hexylène diamine, l'hexaméthylène diamine. Pour les polymères comportant un ou 2 groupements d'acide carboxylique terminaux, il est avantageux de les estérifier par un monoalcool ayant au moins 4 atomes de carbone, de préférence de 10 à 36 atomes de carbone et mieux de 12 à 24 et encore mieux de 16 à 24, par exemple 18 atomes de carbone.

Ces polymères sont plus spécialement ceux décrits dans le document US-A-5783657 de la société Union Camp. Chacun de ces polymères satisfait notamment à la formule (I) suivante :



dans laquelle n désigne un nombre entier de motifs amide tel que le nombre de groupes ester représente de 10 % à 50 % du nombre total des groupes ester et amide ; R<sup>1</sup> est à chaque occurrence indépendamment un groupe alkyle ou alcényle ayant au moins 4 atomes de carbone et notamment de 4 à 24 atomes de carbone ; R<sup>2</sup> représente à chaque occurrence indépendamment un groupe hydrocarboné en C<sub>4</sub> à C<sub>42</sub> à condition que 50 % des groupes R<sup>2</sup> représentent un groupe hydrocarboné en C<sub>30</sub> à C<sub>42</sub> ; R<sup>3</sup> représente à chaque occurrence indépendamment un groupe organique pourvu d'au moins 2 atomes de carbone, d'atomes d'hydrogène et optionnellement d'un ou plusieurs atomes d'oxygène ou d'azote ; et R<sup>4</sup> représente à chaque occurrence indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub> ou une liaison directe à R<sup>3</sup> ou à un autre R<sup>4</sup> de sorte que l'atome d'azote auquel sont liés à la fois R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> fasse partie d'une structure hétérocyclique définie par R<sup>4</sup>-N-R<sup>3</sup>, avec au moins 50 % des R<sup>4</sup> représentant un atome d'hydrogène.

Dans le cas particulier de la formule (I), les chaînes grasses terminales éventuellement fonctionnalisées au sens de l'invention sont des chaînes terminales liées au dernier hétéroatome, ici l'azote, du squelette polyamide.

En particulier, les groupes ester de la formule (I), qui font partie des chaînes grasses terminales et/ou pendantes au sens de l'invention, représentent de 15 à 40 % du nombre total des groupes ester et amide et mieux de 20 à 35 %. De plus, n représente avantageusement un nombre entier allant de 1 à 5 et mieux supérieur à 2. De préférence, R<sup>1</sup> est un groupe alkyle en C<sub>12</sub> à C<sub>22</sub> et de préférence en C<sub>16</sub> à C<sub>22</sub>. Avantageusement, R<sup>2</sup> peut être un groupe hydrocarboné (alkylène) en C<sub>10</sub> à C<sub>42</sub>. De préférence, 50 % au moins et mieux au moins 75 % des R<sup>2</sup> sont des groupes ayant de 30 à 42 atomes de carbone. Les autres R<sup>2</sup> sont des groupes hydrogénés en C<sub>4</sub> à C<sub>19</sub> et même en C<sub>4</sub> à C<sub>12</sub>. De préférence, R<sup>3</sup> représente un groupe hydrocarboné en C<sub>2</sub> à C<sub>36</sub> ou un groupe polyoxyalkyléné et R<sup>4</sup> représente un atome d'hydrogène. De préférence, R<sup>3</sup> représente un groupe hydrocarboné en C<sub>2</sub> à C<sub>12</sub>.

Les groupes hydrocarbonés peuvent être des groupes linéaires, cycliques ou ramifiés, saturés ou insaturés. Par ailleurs, les groupes alkyle et alkylène peuvent être des groupes linéaires ou ramifiés, saturés ou non.

En général, les polymères de formule (I) se présentent sous forme de mélanges de polymères, ces mélanges pouvant en outre contenir un produit de synthèse correspondant à un composé de formule (I) où n vaut 0, c'est-à-dire un diester.

A titre d'exemple de premiers polymères selon l'invention, on peut citer les produits commerciaux vendus par la société Arizona Chemical sous les noms Uniclear 80 et Uniclear 100. Ils sont vendus respectivement sous forme de gel à 80 % (en matière active) dans une huile minérale et à 100 % (en matière active). Ils ont un point de ramollissement de 88 à 94°C. Ces produits commerciaux sont un mélange de copolymères d'un diacide en C<sub>36</sub> condensé sur l'éthylène diamine, de masse moléculaire moyenne en poids d'environ 6000. Les groupes ester terminaux résultent de l'estérification des terminaisons d'acide restantes par l'alcool cétylique, stéarylique ou leurs mélanges (appelés aussi alcool cétylstéarylique).

Comme premier polymère utilisable dans l'invention, on peut encore citer les résines polyamides résultant de la condensation d'un acide di-carboxylique aliphatique et d'une diamine (incluant les composés ayant plus de 2 groupes carbonyle et 2 groupes amine), les groupes carbonyle et amine de motifs unitaires adjacents étant condensés par une liaison amide. Ces résines polyamides sont notamment celles commercialisées sous la marque Versamid® par les sociétés General Mills, Inc. et Henkel Corp. (Versamid 930, 744 ou 1655) ou par la société Olin Mathieson Chemical Corp., sous la marque Onamid® notamment Onamid S ou C. Ces résines ont une masse moléculaire moyenne en poids allant de 6000 à 9000. Pour plus d'information sur ces polyamides, on peut se référer aux documents US-A-3645705 et US-A-3148125. Plus spécialement, on utilise les Versamid® 930 ou 744.

On peut aussi utiliser les polyamides vendus par la société Arizona Chemical sous les références Uni-Rez (2658, 2931, 2970, 2621, 2613, 2624, 2665, 1554, 2623, 2662) et le produit vendu sous la référence Macromelt 6212 par la société Henkel.

- 5 Pour plus d'information sur ces polyamides, on peut se référer au document US-A-5500209.

Il est aussi possible d'utiliser des résines de polyamides issues de légumes comme celles décrites dans les brevets US-A-5783657 et US-A-5998570.

10

Le premier polymère présent dans la composition selon l'invention a avantageusement une température de ramollissement supérieure à 65°C et pouvant aller jusqu'à 190°C. De préférence, il présente une température de ramollissement allant de 70 à 130°C et mieux de 80 à 105°C. Le premier polymère est en particulier un polymère non cireux.

15

De préférence, le premier polymère selon l'invention répond à la formule (I) mentionnée précédemment. Ce premier polymère présentent du fait de leur(s) chaîne(s) grasse(s), une bonne solubilité dans les huiles et donc conduisent à des compositions macroscopiquement homogènes même avec un taux élevé (au moins 25%) de polymère, contrairement à des polymères exempts de chaîne grasse.

20

Le premier polymère peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,01 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,05 % à 5 % en poids, et mieux allant de 0,1 % à 3 % en poids.

25

La phase grasse de la composition peut comprendre des corps gras choisis parmi les huiles, les solvants organiques, les cires, les corps gras pâteux, et leurs mélanges. La phase grasse peut former une phase continue de la composition. En particulier, la composition selon l'invention peut être anhydre.

30

La phase grasse peut notamment être constituée de toute huile physiologiquement acceptable et en particulier cosmétiquement acceptable, notamment choisie parmi les huiles d'origine minérale, animale, végétale ou synthétique, carbonées, hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées, seules ou en mélange, dans la mesure où elles forment un mélange homogène et stable et où elles sont compatibles avec l'utilisation envisagée.

35

40

La phase grasse totale de la composition peut représenter de 2 % à 98 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 5 à 85 % en poids.



Avantageusement, la phase grasse de la composition peut comprendre au moins une huile ou solvant organique volatile et/ou au moins une huile non volatile.

- 5 Par "huile ou solvant organique volatile", on entend au sens de l'invention tout milieu non aqueux susceptible de s'évaporer au contact de la peau en moins d'une heure, à température ambiante et pression atmosphérique. Le ou les solvants organiques volatils et les huiles volatiles de l'invention sont des solvants organiques et des huiles cosmétiques volatiles, liquides à température ambiante, ayant une  
10 pression de vapeur non nulle, à température ambiante et pression atmosphérique, allant en particulier de  $10^{-2}$  à 300 mm de Hg (0,13 Pa à 40.000 Pa) et de préférence supérieure à 0,3 mm de Hg (30 Pa). Par "huile non volatile", on entend une huile restant sur la peau à température ambiante et pression atmosphérique au moins plusieurs heures et ayant notamment une pression de vapeur inférieure à  
15  $10^{-2}$  mm de Hg (1,33 Pa).

Ces huiles peuvent être des huiles hydrocarbonées, des huiles siliconées, des huiles fluorées, ou leurs mélanges.

- 20 On entend par "huile hydrocarbonée", une huile contenant principalement des atomes d'hydrogène et de carbone et éventuellement des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, de phosphore. Les huiles hydrocarbonées volatiles peuvent être choisies parmi les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbones, et notamment les alcanes ramifiés en  $C_8$ - $C_{16}$  comme les isoalcanes en  $C_8$ -  
25  $C_{16}$  d'origine pétrolière (appelées aussi isoparaffines) comme l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isodécane, l'isohexadécane, et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars' ou de Permetyls, les esters ramifiés en  $C_8$ - $C_{16}$  le néopentanoate d'iso-hexyle, et leurs mélanges. D'autres huiles hydrocarbonées volatiles comme les distillats de pétrole, notamment ceux vendus sous la dénomination Shell Solt par la société SHELL, peuvent aussi être utilisées. De préférence, le solvant volatil est choisi parmi les huiles  
30 volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone et leurs mélanges.

- Comme huiles volatiles, on peut aussi utiliser les silicones volatiles, comme par  
35 exemple les huiles de silicones linéaires ou cycliques volatiles, notamment celles ayant une viscosité  $\leq 8$  centistokes ( $8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ), et ayant notamment de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone. Comme huile de silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut citer notamment l'octaméthyl cyclotétrasiloxane,  
40 le décaméthyl cyclopentasiloxane, le dodécaméthyl cyclohexasiloxane, l'heptaméthyl hexyltrisiloxane, l'heptaméthyl octyl trisiloxane, l'hexaméthyl disiloxane, l'octaméthyl trisiloxane, le décaméthyl tétrasiloxane, le dodécaméthyl pentasiloxane et leurs mélanges.

On peut également utiliser des solvants volatils fluorés tels que le nonafluorométhoxybutane ou le perfluorométhylcyclopentane.

- 5 L'huile volatile peut être présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0 % à 98 % en poids (notamment de 0,1 % à 98 %), par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0 % à 65 % en poids (notamment de 1 % à 65 %).
- 10 La composition peut également comprendre au moins une huile non volatile, et notamment choisie parmi les huiles hydrocarbonées et/ou siliconées et/ou fluorées non volatiles.
- Comme huile hydrocarbonée non volatile, on peut notamment citer :
- 15 - les huiles hydrocarbonées d'origine végétale telles que les triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées de  $C_4$  à  $C_{24}$ , ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles sont notamment les huiles de germe de blé, de tournesol, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, d'abricot, de ricin, de karité, d'avocat, d'olive, de soja, l'huile d'amande douce, de palme, de colza, de
- 20 coton, de noisette, de macadamia, de jojoba, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, de colza, de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stéarinerie Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et
- 25 818 par la société Dynamit Nobel,
- les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone ;
- les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam, le squalane, et leurs mélanges ;
- 30 - les esters de synthèse comme les huiles de formule  $R_1COOR_2$  dans laquelle  $R_1$  représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 atomes de carbone et  $R_2$  représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 1 à 40 atomes de carbone à condition que  $R_5 + R_6$  soit  $\geq 10$ , comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryle), le myristate
- 35 d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le benzoate d'alcool en  $C_{12}$  à  $C_{15}$ , le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononanoate d'isononyle, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, l'isostéarate d'isostéarate, des octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools comme le dioctanoate de propylène glycol ; les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle ; et
- 40 les esters du pentaérythritol ;
- les alcools gras liquides à température ambiante à chaîne carbonée ramifiée et/ou insaturée ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyl dodécanol,

l'alcool isostéarylique, l'alcool oléique, le 2-hexyldécanol, le 2-butyloctanol, le 2-undécylpentadécanol ;

- les acides gras supérieurs tels que l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linoléique ;

5 et leurs mélanges.

10 Les huiles de silicone non volatiles utilisables dans la composition selon l'invention peuvent être les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatiles, les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle ou alcoxy, pendant et/ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant chacun de 2 à 24 atomes de carbone, les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxyl diphénylsiloxanes, les diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates ;

15 Les huiles fluorées utilisables dans l'invention sont notamment des huiles fluorosiliconées, des polyéthers fluorés, des silicones fluorées telles que décrit dans le document EP-A-847752.

20 Les huiles non volatiles peuvent être présentes dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0 à 80 % (notamment de 0,1 à 80 %) en poids, de préférence de 0 % à 50 % en poids (notamment 0,1 à 50 %), par rapport au poids total de la composition, et mieux de 0 % à 20 % en poids (notamment 0,1 % à 20 %).

25 La phase grasse de la composition selon l'invention peut comprendre une cire. Par "cire", on entend au sens de la présente invention, un composé gras lipophile, solide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg, soit 10<sup>5</sup> Pa), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant une température de fusion supérieure à 30°C et mieux supérieure à 55 °C et pouvant aller jusqu'à 300 °C, notamment jusqu'à 120 °C.

30 En portant la cire à sa température de fusion, il est possible de la rendre miscible aux huiles et de former un mélange homogène microscopiquement, mais en ramenant la température du mélange à la température ambiante, on obtient une recristallisation de la cire dans les huiles du mélange.

35 Les valeurs de point de fusion correspondent, selon l'invention, au pic de fusion mesurée à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D.S.C.), par exemple le calorimètre vendu sous la dénomination DSC 30 par la société METLER, avec une montée en température de 5 ou 10 °C par minute.

40 Les cires, au sens de l'invention, sont celles généralement utilisées dans les domaines cosmétique et dermatologique. On peut notamment citer la cire d'abeilles, la cire de lanoline, et les cires d'insectes de Chine; la cire de riz, la cire de Car-

nauba, la cire de Candellila, la cire d'Ouricury, la cire de fibres de liège, la cire de canne à sucre, la cire du Japon et la cire de sumac; la cire de montan, les cires microcristallines, les cires de paraffine, les ozokérites, la cire de cérésine, la cire de lignite, les cires de polyéthylène, les cires obtenues par la synthèse de Fisher-Tropsch, les esters d'acides gras et les glycérides concrets à 40°C et mieux à plus de 55°C.

On peut aussi citer les cires obtenues par hydrogénation catalytique d'huiles animales ou végétales ayant des chaînes grasses, linéaires ou ramifiées, en C8-C32. Parmi celles-ci, on peut notamment citer l'huile de jojoba hydrogénée, l'huile de tournesol hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de coprah hydrogénée et l'huile de lanoline hydrogénée.

On peut encore citer les cires de silicone ou les cires fluorées.

Les cires présentes dans la composition peuvent être dispersées sous forme de particules dans un milieu aqueux. Ces particules peuvent avoir une taille moyenne allant de 50 nm à 10 µm, et de préférence de 50 nm à 3,5 µm.

En particulier, la cire peut être présente sous forme d'émulsion cires-dans-eau, les cires pouvant être sous forme de particules de taille moyenne allant de 1 µm à 10 µm, et de préférence de 1 µm à 3,5 µm.

Dans un autre mode de réalisation de la composition selon l'invention, la cire peut être présente sous forme de microdispersion de cire, la cire étant sous forme de particules dont la taille moyenne est inférieure à 1 µm, et va notamment de 50 nm à 500 nm. Des microdispersions de cires sont décrites dans les documents EP-A-557196, EP-A-1048282.

La cire peut également présenter une dureté allant de 0,05 MPa à 15 MPa, et de préférence allant de 6 MPa à 15 MPa. La dureté est déterminée par la mesure de la force en compression mesurée à 20 °C à l'aide du texturomètre vendu sous la dénomination TA-XT2i par la société RHEO, équipé d'un cylindre en inox d'un diamètre de 2 mm se déplaçant à la vitesse de mesure de 0,1 mm/s, et pénétrant dans la cire à une profondeur de pénétration de 0,3 mm. Pour effectuer la mesure de dureté, la cire est fondue à une température égale au point de fusion de la cire + 20 °C. La cire fondue est coulée dans un récipient de 30 mm de diamètre et de 20 mm de profondeur. La cire est recristallisée à température ambiante (25 °C) pendant 24 heures, puis la cire est conservée pendant au moins 1 heure à 20 °C avant d'effectuer la mesure de dureté. La valeur de la dureté est la force de compression mesurée divisée par la surface du cylindre du texturomètre en contact avec la cire.

La cire peut être présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 30 % en poids, et mieux de 1 % à 20 % en poids.

La composition selon l'invention peut comprendre au moins un composé gras pâteux à température ambiante. Par "corps gras pâteux" au sens de l'invention, on entend des corps gras ayant un point de fusion allant de 20 à 55 °C, de préférence 25 à 45°C, et/ou une viscosité à 40 °C allant de 0,1 à 40 Pa.s (1 à 400 poises), de préférence 0,5 à 25 Pa.s, mesurée au Contraves TV ou Rhéomat 80, équipé d'un mobile tournant à 60 Hz. L'homme du métier peut choisir le mobile permettant de mesurer la viscosité, parmi les mobiles MS-r3 et MS-r4, sur la base de ses connaissances générales, de manière à pouvoir réaliser la mesure du composé pâteux testé.

De préférence, ces corps gras sont des composés hydrocarbonés, éventuellement de type polymérique ; ils peuvent également être choisis parmi les composés siliconés et/ou fluorés ; ils peuvent aussi se présenter sous forme d'un mélange de composés hydrocarbonés et/ou siliconés et/ou fluorés. Dans le cas d'un mélange de différents corps gras pâteux, on utilise de préférence les composés pâteux hydrocarbonés (contenant principalement des atomes de carbone et d'hydrogène et éventuellement des groupements ester), en proportion majoritaire.

Parmi les composés pâteux susceptibles d'être utilisés dans la composition selon l'invention, on peut citer les lanolines et les dérivés de lanoline comme les lanolines acétylées ou les lanolines oxypropylénées ou le lanolate d'isopropyle, ayant une viscosité de 18 à 21 Pa.s, de préférence 19 à 20,5 Pa.s, et/ou un point de fusion de 30 à 55°C et leurs mélanges. On peut également utiliser des esters d'acides ou d'alcools gras, notamment ceux ayant 20 à 65 atomes de carbone (point de fusion de l'ordre de 20 à 35°C et/ou viscosité à 40 °C allant de 0,1 à 40 Pa.s) comme le citrate de tri-isostéaryle ou de cétyle ; le propionate d'arachidyle ; le polyaurate de vinyle ; les esters du cholestérol comme les triglycérides d'origine végétale tels que les huiles végétales hydrogénées, les polyesters visqueux comme l'acide poly(12-hydroxystéarique) et leurs mélanges. Comme triglycérides d'origine végétale, on peut utiliser les dérivés d'huile de ricin hydrogénée, tels que le "THIXINR" de Rhéox.

On peut aussi citer les corps gras pâteux siliconés tels que les polydiméthylsiloxanes (PDMS) ayant des chaînes pendantes du type alkyle ou alcoxy ayant de 8 à 24 atomes de carbone, et un point de fusion de 20-55°C, comme les stearyl diméthicones notamment ceux vendus par la société Dow Corning sous les noms commerciaux de DC2503 et DC25514, et leurs mélanges.

Le corps gras pâteux peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0 à 60% (notamment 0,01 % à 60 %) en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,5 à 45 % en poids, et mieux allant de 2 % à 30 % en poids, dans la composition.

La composition selon l'invention peut également comprendre un milieu aqueux, constituant une phase aqueuse, qui peut être la phase continue de la composition.

5 La phase aqueuse peut être constituée essentiellement d'eau ; elle peut également comprendre un mélange d'eau et de solvant miscible à l'eau (miscibilité dans l'eau supérieure à 50 % en poids à 25 °C) comme les monoalcools inférieurs ayant de 1 à 5 atomes de carbone tels que l'éthanol, l'isopropanol, les glycols ayant de 2 à 8 atomes de carbone tels que le propylène glycol, l'éthylène glycol, le 1,3-butylène glycol, le dipropylène glycol, les cétones en C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, les aldéhydes en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>.

10 La phase aqueuse (eau et éventuellement le solvant organique miscible à l'eau) peut être présente, en une teneur allant de 1 % à 95 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 3 % à 80 % en poids, et mieux de 5 % à 60 % en poids.

15 La composition selon l'invention peut contenir des agents tensioactifs émulsionnants présents notamment en une proportion allant de 2 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition, et mieux de 5 % à 15 %. Ces agents tensioactifs peuvent être choisis parmi des agents tensioactifs anioniques ou non ioniques. On peut se reporter au document « Encyclopedia of Chemical Technology, KIRK-OTHMER », volume 22, p.333-432, 3ème édition, 1979, WILEY, pour la définition des propriétés et des fonctions (émulsionnant) des tensioactifs, en particulier p.347-377 de cette référence, pour les tensioactifs anioniques et non-ioniques.

25 Les tensioactifs utilisés préférentiellement dans la composition selon l'invention sont choisis :

- parmi les tensioactifs non-ioniques : les acides gras, les alcools gras, les alcools gras polyéthoxylés ou polyglycérolés tels que des alcools stéarylique ou cétylestéarylique polyéthoxylés, les esters d'acide gras et de saccharose, les esters d'alkyl glucose, en particulier les esters gras de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl glucose polyoxyéthylénés, et leurs mélanges.

30 - parmi les tensioactifs anioniques : les acides gras en C<sub>16</sub>-C<sub>30</sub> neutralisés par les amines, l'ammoniaque ou les sels alcalins, et leurs mélanges.

35 On utilise de préférence des tensioactifs permettant l'obtention d'émulsion huile-dans-eau ou cire-dans-eau.

La composition selon l'invention peut comprendre au moins un deuxième polymère filmogène, différent du premier polymère décrit précédemment.

40 Le deuxième polymère filmogène peut être un polymère solubilisé ou dispersé sous forme de particules dans une phase aqueuse de la composition ou bien en-

core solubilisé ou dispersé sous forme de particules dans une phase grasse liquide. La composition peut comprendre un mélange de ces polymères.

5 Le deuxième polymère filmogène peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur en matières sèches allant de 0,1 % à 60 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 40 % en poids, et mieux de 1 % à 30 % en poids.

10 Dans la présente demande, on entend par "polymère filmogène", un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques.

15 On utilise de préférence un polymère filmogène apte à former un film hydrophobe, c'est-à-dire un polymère dont le film a une solubilité dans l'eau à 25 °C inférieure à 1 % en poids.

20 Parmi les polymères filmogènes utilisables dans la composition de la présente invention, on peut citer les polymères synthétiques, de type radicalaire ou de type polycondensat, les polymères d'origine naturelle, et leurs mélanges.

Par polymère filmogène radicalaire, on entend un polymère obtenu par polymérisation de monomères à insaturation notamment éthylénique, chaque monomère étant susceptible de s'homopolymériser (à l'inverse des polycondensats).

25 Les polymères filmogènes de type radicalaire peuvent être notamment des polymères, ou des copolymères, vinyliques, notamment des polymères acryliques.

30 Les polymères filmogènes vinyliques peuvent résulter de la polymérisation de monomères à insaturation éthylénique ayant au moins un groupement acide et/ou des esters de ces monomères acides et/ou des amides de ces monomères acides.

35 Comme monomère porteur de groupement acide, on peut utiliser des acides carboxyliques insaturés  $\alpha,\beta$ -éthyléniques tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide itaconique. On utilise de préférence l'acide (méth)acrylique et l'acide crotonique, et plus préférentiellement l'acide (méth)acrylique.

40 Les esters de monomères acides sont avantageusement choisis parmi les esters de l'acide (méth)acrylique (encore appelé les (méth)acrylates), notamment des (méth)acrylates d'alkyle, en particulier d'alkyle en  $C_1$ - $C_{30}$ , de préférence en  $C_1$ - $C_{20}$ , des (méth)acrylates d'aryle, en particulier d'aryle en  $C_6$ - $C_{10}$ , des (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, en particulier d'hydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_6$ .

Parmi les (méth)acrylates d'alkyle, on peut citer le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate d'éthyl-2 hexyle, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de cyclohexyle.

- 5 Parmi les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, on peut citer l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle.

Parmi les (méth)acrylates d'aryle, on peut citer l'acrylate de benzyle et l'acrylate de phényle.

- 10 Les esters de l'acide (méth)acrylique particulièrement préférés sont les (méth)acrylates d'alkyle.

Selon la présente invention, le groupement alkyle des esters peut être soit fluoré, soit perfluoré, c'est-à-dire qu'une partie ou la totalité des atomes d'hydrogène du groupement alkyle sont substitués par des atomes de fluor.

15

Comme amides des monomères acides, on peut par exemple citer les (méth)acrylamides, et notamment les N-alkyl (méth)acrylamides, en particulier d'alkyl en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>. Parmi les N-alkyl (méth)acrylamides, on peut citer le N-éthyl acrylamide, le N-t-butyl acrylamide, le N-t-octyl acrylamide et le N-undécylacrylamide.

20

Les polymères filmogènes vinyliques peuvent également résulter de l'homopolymérisation ou de la copolymérisation de monomères choisis parmi les esters vinyliques et les monomères styréniques. En particulier, ces monomères peuvent être polymérisés avec des monomères acides et/ou leurs esters et/ou leurs amides, tels que ceux mentionnés précédemment.

25

Comme exemple d'esters vinyliques, on peut citer l'acétate de vinyle, le néodécanoate de vinyle, le pivalate de vinyle, le benzoate de vinyle et le t-butyl benzoate de vinyle.

30

Comme monomères styréniques, on peut citer le styrène et l'alpha-méthyl styrène.

Il est possible d'utiliser tout monomère connu de l'homme du métier entrant dans les catégories de monomères acryliques et vinyliques (y compris les monomères modifiés par une chaîne siliconée).

35

Parmi les polycondensats filmogènes, on peut citer les polyuréthanes, les polyesters, les polyester amides, les polyamides, et les résines époxyesters, les polyurées.

40

Les polyuréthanes peuvent être choisis parmi les polyuréthanes anioniques, cationiques, non-ioniques ou amphotères, les polyuréthanes-acryliques, les poly-



uréthanes-polyvinylpirrolidones, les polyester-polyuréthanes, les polyéther-polyuréthanes, les polyurées, les polyurée-polyuréthanes, et leurs mélanges.

Les polyesters peuvent être obtenus, de façon connue, par polycondensation d'acides dicarboxyliques avec des polyols, notamment des diols.

5 L'acide dicarboxylique peut être aliphatique, alicyclique ou aromatique. On peut citer comme exemple de tels acides : l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide diméthylmalonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide 2,2-diméthylglutarique, l'acide azélaïque, l'acide subérique,

10 l'acide sébacique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide itaconique, l'acide phtalique, l'acide dodécanedioïque, l'acide 1,3-cyclohexanedicarboxylique, l'acide 1,4-cyclohexanedicarboxylique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide 2,5-norborane dicarboxylique, l'acide diglycolique, l'acide thiodipropionique, l'acide 2,5-naphtalènedicarboxylique, l'acide 2,6-naphtalènedicarboxylique. Ces monomères

15 acide dicarboxylique peuvent être utilisés seuls ou en combinaison d'au moins deux monomères acide dicarboxylique. Parmi ces monomères, on choisit préférentiellement l'acide phtalique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique.

Le diol peut être choisi parmi les diols aliphatiques, alicycliques, aromatiques. On

20 utilise de préférence un diol choisi parmi : l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le 1,3-propanediol, le cyclohexane diméthanol, le 4-butanediol. Comme autres polyols, on peut utiliser le glycérol, le pentaérythritol, le sorbitol, le triméthylol propane.

25 Les polyesters amides peuvent être obtenus de manière analogue aux polyesters, par polycondensation de diacides avec des diamines ou des amino alcools. Comme diamine, on peut utiliser l'éthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, la méta- ou para-phénylènediamine. Comme aminoalcool, on peut utiliser la monoéthanolamine.

30 Le polyester peut en outre comprendre au moins un monomère portant au moins un groupement  $-SO_3M$ , avec M représentant un atome d'hydrogène, un ion ammonium  $NH_4^+$  ou un ion métallique, comme par exemple un ion  $Na^+$ ,  $Li^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ . On peut utiliser notamment un monomère aromatique bi-

35 fonctionnel comportant un tel groupement  $-SO_3M$ .

Le noyau aromatique du monomère aromatique bifonctionnel portant en outre un groupement  $-SO_3M$  tel que décrit ci-dessus peut être choisi par exemple parmi les

40 noyaux benzène, naphtalène, anthracène, diphenyl, oxydiphenyl, sulfonyldiphenyl, méthylènediphenyl. On peut citer comme exemple de monomère aromatique bifonctionnel portant en outre un groupement  $-SO_3M$  : l'acide sulfoisophtalique, l'acide sulfotéréphtalique, l'acide sulfophtalique, l'acide 4-sulfonaphtalène-2,7-dicarboxylique.

On préfère utiliser des copolymères à base d'isophtalate/sulfoisophtalate, et plus particulièrement des copolymères obtenus par condensation de di-éthylèneglycol, cyclohexane di-méthanol, acide isophtalique, acide sulfoisophtalique. De tels polymères sont vendus par exemple sous le nom de marque Eastman AQ® par la

5 société Eastman Chemical Products.

Les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, peuvent être choisis parmi la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals, les polymères celluloseux, et leurs mélanges.

10

Selon un premier mode de réalisation de la composition selon l'invention, le deuxième polymère filmogène peut être présent sous la forme de particules en dispersion aqueuse, connue généralement sous le nom de latex ou pseudolatex. Les techniques de préparation de ces dispersions sont bien connues de l'homme

15 du métier.

Comme dispersion aqueuse de polymère filmogène, on peut utiliser les dispersions acryliques vendues sous les dénominations NEOCRYL XK-90®, NEOCRYL A-1070®, NEOCRYL A-1090®, NEOCRYL BT-62®, NEOCRYL A-1079®,

20 NEOCRYL A-523® par la société AVECIA-NEORESINS, DOW LATEX 432® par la société DOW CHEMICAL, DAITOSOL 5000 AD® par la société DAITO KASEY KOGYO; ou bien encore les dispersions aqueuses de polyuréthane vendues sous les dénominations NEOREZ R-981®, NEOREZ R-974® par la société AVECIA-NEORESINS, les AVALURE UR-405®, AVALURE UR-410®, AVALURE UR-425

25 ®, AVALURE UR-450®, SANCURE 875®, SANCURE 861®, SANCURE 878®, SANCURE 2060® par la société GOODRICH, IMPRANIL 85® par la société BAYER, AQUAMERE H-1511® par la société HYDROMER.

Comme dispersion aqueuse de polymère filmogène, on peut également utiliser les

30 dispersions de polymères résultant de la polymérisation radicalaire d'un ou plusieurs monomères radicalaires à l'intérieur et/ou partiellement en surface, de particules préexistantes d'au moins un polymère choisi dans le groupe constitué par les polyuréthanes, les polyurées, les polyesterers, les polyesteramides et/ou les alkydes. Ces polymères sont généralement appelés polymères hybrides.

35

Selon une deuxième variante de réalisation de la composition selon l'invention, le polymère filmogène peut être un polymère hydrosoluble et est donc présent dans la phase aqueuse de la composition sous forme solubilisée. Comme exemples de polymères filmogènes hydrosolubles, on peut citer

40 - les protéines comme les protéines d'origine végétale telles que les protéines de blé, de soja ; les protéines d'origine animale tels que les kératines, par exemples les hydrolysats de kératine et les kératines sulfoniques ;

- les polymères de chitine ou de chitosane anioniques, cationiques, amphotères ou non-ioniques ;
- les polymères de cellulose tels que l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, la méthylcellulose, l'éthylhydroxyéthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, ainsi que les dérivés quaternisés de la cellulose ;
- les polymères ou copolymères acryliques, tels que les polyacrylates ou les polyméthacrylates ;
- les polymères vinyliques, comme les polyvinylpyrrolidones, les copolymères de l'éther méthylvinylique et de l'anhydride malique, le copolymère de l'acétate de vinyle et de l'acide crotonique, les copolymères de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle ; les copolymères de vinylpyrrolidone et de caprolactame ; l'alcool polyvinylique ;
- les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, tels que :
  - . les gommés arabiques, la gomme de guar, les dérivés du xanthane, la gomme de karaya ;
  - . les alginates et les carraghénanes ;
  - . les glycoaminoglycanes, l'acide hyaluronique et ses dérivés ;
  - . la résine shellac, la gomme de sanderaque, les dammars, les élémis, les copals ;
  - . l'acide désoxyribonucléique ;
- les muccopolysaccharides tels que l'acide hyaluronique, les chondroïtines sulfate, et leurs mélanges.

- Selon une autre variante de réalisation de la composition selon l'invention, le polymère filmogène peut être présent dans une phase grasse liquide comprenant des huiles ou solvants organiques tels que ceux décrits précédemment. Par "phase grasse liquide", on entend, au sens de l'invention, une phase grasse liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg, soit 105 Pa), composée d'un ou plusieurs corps gras liquides à température ambiante, appelés aussi huiles, généralement compatibles entre eux.
- De préférence, la phase grasse liquide comprend une huile volatile, éventuellement en mélange avec une huile non volatile, les huiles pouvant être choisies parmi les huiles citées précédemment.

- Selon un troisième mode de réalisation de la composition selon l'invention, le polymère filmogène peut être présent sous forme de particules, stabilisées en surface, dispersées dans la phase grasse liquide.

- La dispersion de particules de polymère stabilisées en surface peut être fabriquée comme décrit dans le document EP-A-749747.

- Les particules de polymère sont stabilisées en surface grâce à un stabilisant qui peut être un polymère séquencé, un polymère greffé, et/ou un polymère statistique, seul ou en mélange.

Des dispersions de polymère filmogène dans la phase grasse liquide, en présence d'agent stabilisants, sont notamment décrites dans les documents EP-A-749746, EP-A-923928, EP-A-930060 dont le contenu est incorporé à titre de référence dans la présente demande.

La taille des particules de polymères en dispersion soit dans la phase aqueuse, soit dans la phase grasse liquide, peut aller de 5 nm à 600 nm, et de préférence de 20 nm à 300 nm.

Selon un quatrième mode de réalisation de la composition selon l'invention, le polymère filmogène peut être solubilisé dans la phase grasse liquide, on dit alors que le polymère filmogène est un polymère liposoluble.

A titre d'exemple de polymère liposoluble, on peut citer les copolymères d'ester vinylique (le groupe vinylique étant directement relié à l'atome d'oxygène du groupe ester et l'ester vinylique ayant un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, de 1 à 19 atomes de carbone, lié au carbonyle du groupe ester) et d'au moins un autre monomère qui peut être un ester vinylique (différent de l'ester vinylique déjà présent), une  $\alpha$ -oléfine (ayant de 8 à 28 atomes de carbone), un alkylvinyléther (dont le groupe alkyl comporte de 2 à 18 atomes de carbone), ou un ester allylique ou méthallylique (ayant un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, de 1 à 19 atomes de carbone, lié au carbonyle du groupe ester).

Ces copolymères peuvent être réticulés à l'aide de réticulants qui ont pour but qui peuvent être soit du type vinylique, soit du type allylique ou méthallylique, tels que le tétraallyloxyéthane, le divinylbenzène, l'octanedioate de divinyle, le dodécanedioate de divinyle, et l'octadécanedioate de divinyle.

Comme exemples de ces copolymères, on peut citer les copolymères : acétate de vinyle/stéarate d'allyle, l'acétate de vinyle/laurate de vinyle, acétate de vinyle/stéarate de vinyle, acétate de vinyle/octadécène, acétate de vinyle/octadécylvinyléther, propionate de vinyle/laurate d'allyle, propionate de vinyle/laurate de vinyle, stéarate de vinyle/octadécène-1, acétate de vinyle/dodécène-1, stéarate de vinyle/éthylvinyléther, propionate de vinyle/cétyl vinyle éther, stéarate de vinyle/acétate d'allyle, diméthyl-2, 2 octanoate de vinyle/laurate de vinyle, diméthyl-2, 2 pentanoate d'allyle/laurate de vinyle, diméthyl propionate de vinyle/stéarate de vinyle, diméthyl propionate d'allyle/stéarate de vinyle, propionate de vinyle/stéarate de vinyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, diméthyl propionate de vinyle/laurate de vinyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, acétate de vinyle/octadécyl vinyl éther, réticulé avec 0,2 % de tétraallyloxyéthane, acétate de vinyle/stéarate d'allyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, acétate de vinyle/octadécène-1 réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène et propionate d'allyle/stéarate d'allyle réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène.

Comme polymères filmogènes liposolubles, on peut également citer les homopolymères liposolubles, et en particulier ceux résultant de l'homopolymérisation d'esters vinyliques ayant de 9 à 22 atomes de carbone ou d'acrylates ou de méthacrylates d'alkyle, les radicaux alkyles ayant de 10 à 20 atomes de carbone.

De tels homopolymères liposolubles peuvent être choisis parmi le polystéarate de vinyle, le polystéarate de vinyle réticulé à l'aide de divinylbenzène, de diallyléther ou de phtalate de diallyle, le poly(méth)acrylate de stéaryle, le polyaurate de vinyle, le poly(méth)acrylate de lauryle, ces poly(méth)acrylates pouvant être réticulés à l'aide de diméthacrylate de l'éthylène glycol ou de tétraéthylène glycol.

Les copolymères et homopolymères liposolubles définis précédemment sont connus et notamment décrits dans la demande FR-A-2232303 ; ils peuvent avoir un poids moléculaire moyen en poids allant de 2.000 à 500.000 et de préférence de 4.000 à 200.000.

Comme polymères filmogènes liposolubles utilisables dans l'invention, on peut également citer les polyalkylènes et notamment les copolymères d'alcènes en C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, comme le polybutène, les alkylcelluloses avec un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou non en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub> comme l'éthylcellulose et la propylcellulose, les copolymères de la vinylpyrrolidone (VP) et notamment les copolymères de la vinylpyrrolidone et d'alcène en C<sub>2</sub> à C<sub>40</sub> et mieux en C<sub>3</sub> à C<sub>20</sub>. A titre d'exemple de copolymère de VP utilisable dans l'invention, on peut citer le copolymère de VP/acétate vinyle, VP/méthacrylate d'éthyle, la polyvinylpyrrolidone (PVP) butylée, VP/méthacrylate d'éthyle/acide méthacrylique, VP/eicosène, VP/hexadécène, VP/triacontène, VP/styrène, VP/acide acrylique/méthacrylate de lauryle.

La composition selon l'invention peut comprendre un agent auxiliaire de filmification favorisant la formation d'un film avec le polymère filmogène. Un tel agent de filmification peut être choisi parmi tous les composés connus de l'homme du métier comme étant susceptibles de remplir la fonction recherchée, et notamment être choisi parmi les agents plastifiants et les agents de coalescence.

La composition selon l'invention peut également comprendre une matière colorante comme les matières colorantes pulvérulentes, les colorants liposolubles, les colorants hydrosolubles. Cette matière colorante peut être présente en une teneur allant de 0,01 % à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Les matières colorantes pulvérulentes peuvent être choisies parmi les pigments et les nacres.

- Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, enrobés ou non. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium, de zinc ou de cérium, ainsi que les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium.
- Les nacres peuvent être choisies parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth.
- Les colorants liposolubles sont par exemple le rouge Soudan, le D&C Red 17, le D&C Green 6, le  $\beta$ -carotène, l'huile de soja, le brun Soudan, le D&C Yellow 11, le D&C Violet 2, le D&C orange 5, le jaune quinoléine, le rocou. Les colorants hydrosolubles sont par exemple le jus de betterave, le bleu de méthylène.
- La composition de l'invention peut comprendre, en outre, tout additif usuellement utilisé en cosmétique tels que les antioxydants, les charges, les conservateurs, les parfums, les neutralisants, les épaississants, les actifs cosmétiques ou dermatologiques comme par exemple des émoullients, des hydratants, des vitamines, des filtres solaires, et leurs mélanges. Ces additifs peuvent être présents dans la composition en une teneur allant de 0 à 20% (notamment de 0,01 à 20 %) du poids total de la composition et mieux de 0,01 à 10% (si présents).
- Bien entendu l'homme du métier veillera à choisir les éventuels additifs complémentaires et/ou leur quantité de telle manière que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.
- La composition selon l'invention peut être fabriquée par les procédés connus, généralement utilisés dans le domaine cosmétique ou dermatologique.
- L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants.

#### Exemple 1 :

- On a préparé un mascara ayant la composition suivante :

- Cire de carnauba	2,6 g
- Cire d'abeille	3,3 g

	- Cire de paraffine	10,4 g
	- Huile de jojoba hydrogénée	0,2 g
	- Huile de palme hydrogénée	0,2 g
	- Résine de polyamide avec groupes ester terminaux vendu	
5	sous la dénomination "UNICLEAR® 100" par la société	
	Arizona Chemical	1 g
	- Amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3	0,8 g
	- Triéthanolamine	2,4 g
	- Acide stéarique	6,6 g
10	- Hydroxyéthylcellulose	0,8 g
	- Gomme arabique	0,6 g
	- Copolymère acrylate d'éthyle/méthacrylate de méthyle	
	(80/20) en dispersion aqueuse à 50 % MA	
	(DAITOSOL 5000 AD de SAITO)	5 g MA
15	- Oxyde de fer noir	7 g
	- Conservateurs	qs
	- Eau	qsp 100 g

20 Ce mascara s'applique facilement, adhère bien sur les cils pendant et après l'application ; ces derniers sont maquillés rapidement. Il confère une charge instantanée des cils.

### Exemple 2 :

25

On a préparé un mascara ayant la composition suivante :

	- Cire de carnauba	4,6 g
	- Cire de son de riz	2,1 g
30	- Paraffine	2,2 g
	- Cire d'abeille	8,2 g
	- Résine de polyamide avec groupes ester terminaux vendu	
	sous la dénomination "UNICLEAR® 100" par la société	
	Arizona Chemical	1 g
35	- Talc	1 g
	- Bentonite	5 g
	- Copolymère acétate de vinyle/stéarate d'allyle (65/35)	
	(Mexomère PQ de CHIMEX)	6,5 g
	- Polylaurate de vinyle (Mexomère PP de CHIMEX)	0,7 g
40	- Sulfopolyester (AQ 55S d'EASTMAN CHEMICAL)	0,12 g
	- Isododécane	53,9 g
	- Carbonate de propylène	1,6 g
	- Pigments	4,9 g

- Conservateurs	qs	
- Eau	qsp	100 g

- 5 Ce mascara adhère bien sur les cils pendant et après l'application. Il confère aux cils une charge instantanée et permet de les maquiller rapidement.



## REVENDICATIONS

1. Utilisation d'une quantité efficace d'un premier polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et éventuellement b) au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne grasse terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs hydrocarbonés, dans une composition de maquillage comprenant un milieu physiologiquement acceptable contenant une phase grasse, comme agent pour augmenter la rapidité de maquillage sur les matières kératiniques et/ou pour augmenter l'adhérence sur lesdites matières kératiniques et/ou pour augmenter rapidement la charge du maquillage déposé sur les matières kératiniques.
2. Utilisation d'un premier polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et éventuellement b) au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne grasse terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs hydrocarbonés, dans une composition à maquillage rapide et/ou de bonne adhérence sur et/ou chargeant rapidement les matières kératiniques, ladite composition comprenant un milieu physiologiquement acceptable contenant une phase grasse.
3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que la masse molaire moyenne du premier polymère est inférieure à 50 000.
4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les motifs à hétéroatome du premier polymère comportent un atome d'azote.
5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les motifs à hétéroatome du premier polymère sont des groupes amides.
6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les chaînes grasses représentent de 40 à 98 %, et mieux de 50 à 95 %, du nombre total des motifs à hétéroatome et des chaînes grasses.
7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les chaînes grasses représentent de 50 à 95 % du nombre total des motifs à hétéroatome et des chaînes grasses.

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les chaînes grasses pendantes sont liées directement à l'un au moins desdits hétéroatomes.

- 5 9. Utilisation d'une quantité efficace d'un premier polymère de polyamide de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique ayant des motifs répétitifs amide, et b) éventuellement au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne grasse terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 8 à 120 atomes de carbone et étant
- 10 liées à ces motifs amide,
- dans une composition de maquillage comprenant un milieu physiologiquement acceptable contenant une phase grasse, comme agent pour augmenter la rapidité de maquillage sur les matières kératiniques et/ou pour augmenter l'adhérence sur lesdites matières kératiniques et/ou pour augmenter rapidement la charge du ma-
- 15 quillage déposé sur les des matières kératiniques.

10. Utilisation d'un premier polymère de polyamide de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique ayant des motifs répétitifs amide, et b) éventuellement au moins une chaîne
- 20 grasse pendante et/ou au moins une chaîne grasse terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 8 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs amide,
- dans une composition à maquillage rapide et/ou de bonne adhérence sur et/ou chargeant rapidement les matières kératiniques, ladite composition comprenant un
- 25 milieu physiologiquement acceptable contenant une phase grasse.

- 11 Utilisation selon la revendication 9 ou 10, caractérisée par le fait que les chaînes grasses représentent de 40 à 98 % du nombre total des motifs amide et des chaînes grasses.

- 30 12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisée par le fait que les chaînes grasses représentent de 50 à 95 % du nombre total des motifs amide et des chaînes grasses.

- 35 13. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 9 à 12, caractérisée par le fait que les chaînes grasses pendantes sont liées directement à l'un au moins des atomes d'azote des motifs amide.

- 40 14. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la masse moléculaire moyenne en poids du premier polymère va de 1000 à 100 000, de préférence de 1000 à 50 000, et mieux de 1 000 à 30 000.

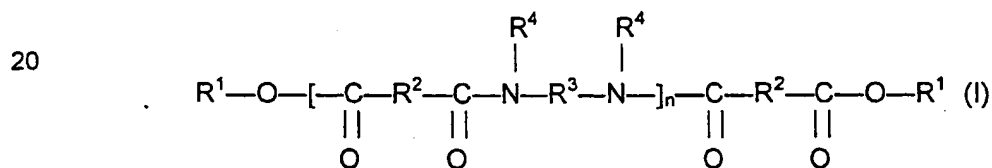
15. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la masse molaire moyenne en poids du premier polymère filmogène va de 2 000 à 20 000, et de préférence de 2 000 à 10 000.

5 16. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les chaînes grasses terminales sont liées au squelette par des groupes de liaison.

10 17. Utilisation selon la revendication 16, caractérisée par le fait que les groupes de liaison sont des groupes ester.

18. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les chaînes grasses ont de 12 à 68 atomes de carbone.

15 19. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le premier polymère est choisi parmi les polymères de formule (I) suivante et leurs mélanges :



25 dans laquelle n désigne un nombre de motifs amide tel que le nombre de groupes ester représente de 10 % à 50 % du nombre total des groupes ester et amide ; R<sup>1</sup> est à chaque occurrence indépendamment un groupe alkyle ou alcényle ayant au moins 4 atomes de carbone ; R<sup>2</sup> représente à chaque occurrence indépendamment un groupe hydrocarboné en C<sub>4</sub> à C<sub>42</sub> à condition que au moins 50 % des groupes R<sup>2</sup> représentent un groupe hydrocarboné en C<sub>30</sub> à C<sub>42</sub> ; R<sup>3</sup> représente à chaque occurrence indépendamment un groupe organique pourvu d'au moins 2 atomes de carbone, d'atomes d'hydrogène et optionnellement d'un ou plusieurs atomes d'oxygène ou d'azote ; et R<sup>4</sup> représente à chaque occurrence indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub> ou une liaison directe à R<sup>3</sup> ou un autre R<sup>4</sup> de sorte que l'atome d'azote auquel sont liés à la fois R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> fasse partie d'une structure hétérocyclique définie par R<sup>4</sup>-N-R<sup>3</sup>, avec au moins 50 % des R<sup>4</sup> représentant un atome d'hydrogène.

40 20. Utilisation selon la revendication 19, caractérisée par le fait que R<sup>1</sup> est un groupe alkyle en C<sub>12</sub> à C<sub>22</sub>.

21. Utilisation selon la revendication 19 ou 20, caractérisée par le fait que R<sup>2</sup> sont des groupes ayant de 30 à 42 atomes de carbone.

22. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le premier polymère est présent en une teneur allant de 0,01 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,05 % à 5 % en poids, et mieux allant de 0,1 % à 3 % en poids.

23. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la phase grasse comprend au moins une cire.

24. Utilisation selon la revendication 23, caractérisée par le fait que la cire est choisie dans le groupe formé par la cire d'abeilles, la cire de lanoline, les cires d'insectes de Chine, la cire de riz, la cire de Carnauba, la cire de Candellila, la cire d'Ouricury, la cire de fibres de liège, la cire de canne à sucre, la cire du Japon et la cire de sumac, la cire de montan, les cires microcristallines, les cires de paraffine, les ozokérites, la cire de cérésine, la cire de lignite, les cires de polyéthylène, les cires obtenues par la synthèse de Fisher-Tropsch, les esters d'acides gras et les glycérides concrets à 40°C, les cires obtenues par hydrogénation catalytique d'huiles animales ou végétales ayant des chaînes grasses, linéaires ou ramifiées, en C8-C32, les cires de silicone, les cires fluorées, et leurs mélanges.

25. Utilisation selon la revendication 23 ou 24, caractérisée par le fait que la cire est présente en une teneur allant de 0,1 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 30 % en poids, et mieux de 1 % à 20 % en poids.

26. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la phase grasse comprend au moins une huile choisie dans le groupe formé par les huiles d'origine minérale, animale, végétale ou synthétique, hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées, seules ou en mélange.

27. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la phase grasse comprend au moins une huile volatile.

28. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la phase grasse comprend une huile volatile choisie parmi les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone.

29. Utilisation selon la revendication 27 ou 28, caractérisée par le fait que l'huile volatile est présente en une teneur allant de 0,1 % à 98 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 1 % à 65 % en poids.

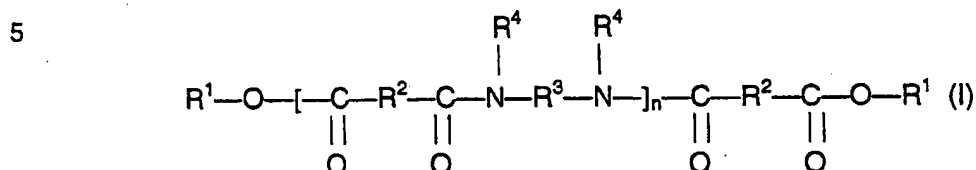
30. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la composition comprend une phase aqueuse contenant de l'eau ou un mélange d'eau et de solvant organique miscible à l'eau.
- 5 31. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la composition comprend un deuxième polymère filmogène différent du premier polymère.
- 10 32. Utilisation selon la revendication 31, caractérisée par le fait que le deuxième polymère filmogène est choisi dans le groupe formé par les polymères vinyliques, les polyuréthanes, les polyester, les polyamides, les polyurées, les polymères cellulosiques.
- 15 33. Utilisation selon la revendication 31 ou 32, caractérisée par le fait que deuxième polymère filmogène est présent en une teneur en matières sèches allant de 0,1 % à 60 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 40 % en poids, et mieux de 1 % à 30 % en poids.
- 20 34. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la composition contient au moins une matière colorante.
- 25 35. Utilisation selon la revendication 34, caractérisée par le fait que la matière colorante est choisie parmi les pigments, les nacres, les colorants hydrosolubles, les colorants liposolubles, et leurs mélanges.
- 30 36. Utilisation selon la revendication 34 ou 35, caractérisée par le fait que la matière colorante est présente à raison de 0,01 à 50 % du poids total de la composition, de préférence allant de 0,01 % à 30 % en poids.
- 35 37. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la composition contient au moins un additif choisi parmi les tensioactifs, les épaississants, les antioxydants, les charges, les conservateurs, les parfums, les neutralisants, les actifs cosmétiques ou dermatologiques, et leurs mélanges.
- 40 38. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la composition se présente sous forme de mascara, d'eye-liner, de produit pour les sourcils, de produit pour les lèvres, de fard à joues ou à paupières, de fond de teint, de produit de maquillage du corps, de produit anti-cernes, de vernis à ongles, de produit pour les cheveux.
39. Procédé cosmétique pour augmenter l'adhérence et/ou la charge rapide d'une composition cosmétique de maquillage, consistant à introduire dans ladite compo-

- sition contenant une phase grasse un premier polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et éventuellement b) au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une
- 5 chaîne grasse terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs hydrocarbonés.
40. Procédé cosmétique pour maquiller rapidement les matières kératiniques, consistant à introduire dans une composition cosmétique de maquillage comprenant
- 10 une phase grasse un premier polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et éventuellement b) au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne
- 15 grasse terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs hydrocarbonés.
41. Procédé selon la revendication 39 ou 40, caractérisé par le fait que la masse molaire moyenne du premier polymère est inférieure à 50 000.
- 20 42. Procédé selon l'une quelconque des revendications 39 à 41, caractérisé par le fait que les motifs à hétéroatome du premier polymère comportent un atome d'azote.
43. Procédé selon l'une quelconque des revendications 39 à 42, caractérisé par le
- 25 fait que les motifs à hétéroatome du premier polymère sont des groupes amides.
44. Procédé selon l'une quelconque des revendications 39 à 43, caractérisé par le fait que les chaînes grasses représentent de 40 à 98 %, et mieux de 50 à 95 %, du nombre total des motifs à hétéroatome et des chaînes grasses.
- 30 45. Procédé selon l'une quelconque des revendications 39 à 44, caractérisé par le fait que les chaînes grasses représentent de 50 à 95 % du nombre total des motifs à hétéroatome et des chaînes grasses.
- 35 46. Procédé selon l'une quelconque des revendications 39 à 45, caractérisé par le fait que les chaînes grasses pendantes sont liées directement à l'un au moins desdits hétéroatomes.
- 40 47. Procédé cosmétique pour augmenter l'adhérence et/ou la charge rapide d'une composition cosmétique de maquillage, consistant à introduire dans ladite composition contenant une phase grasse un premier polymère de polyamide de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique ayant des motifs répétitifs amide, et b) éventuellement au moins une

chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne grasse terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 8 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs amide,

- 5 48. Procédé cosmétique pour maquiller rapidement les matières kératiniques, consistant à introduire dans une composition cosmétique de maquillage comprenant une phase grasse un premier polymère de polyamide de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique ayant des motifs répétitifs amide, et b) éventuellement au moins une chaîne
- 10 grasse pendante et/ou au moins une chaîne grasse terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 8 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs amide.
- 15 49. Procédé selon la revendication 47 ou 48, caractérisé par le fait que les chaînes grasses représentent de 40 à 98 % du nombre total des motifs amide et des chaînes grasses.
- 20 50. Procédé selon l'une quelconque des revendications 47 à 49, caractérisé par le fait que les chaînes grasses représentent de 50 à 95 % du nombre total des motifs amide et des chaînes grasses.
- 25 51. Procédé selon l'une quelconque des revendications 47 à 50, caractérisé par le fait que les chaînes grasses pendantes sont liées directement à l'un au moins des atomes d'azote des motifs amide.
- 30 52. Procédé selon l'une quelconque des revendications 39 à 51, caractérisé par le fait que la masse moléculaire moyenne en poids du premier polymère va de 1000 à 100 000, de préférence de 1000 à 50 000, et mieux de 1 000 à 30 000.
- 35 53. Procédé selon l'une des revendications 39 à 52, caractérisé par le fait que la masse molaire moyenne en poids du premier polymère filmogène va de 2 000 à 20 000, et de préférence de 2 000 à 10 000.
- 40 54. Procédé selon l'une des revendications 39 à 53, caractérisé par le fait que la ou les chaînes grasses terminales sont liées au squelette par des groupes de liaison.
55. Procédé selon la revendication 54, caractérisé par le fait que les groupes de liaison sont des groupes ester.
56. Procédé selon l'une quelconque des revendications 39 à 55, caractérisé par le fait que les chaînes grasses ont de 12 à 68 atomes de carbone.

57. Procédé selon l'une quelconque des revendications 39 à 56, caractérisé par le fait que le premier polymère est choisi parmi les polymères de formule (I) suivante et leurs mélanges :



dans laquelle n désigne un nombre de motifs amide tel que le nombre de groupes ester représente de 10 % à 50 % du nombre total des groupes ester et amide ; R<sup>1</sup> est à chaque occurrence indépendamment un groupe alkyle ou alcényle ayant au moins 4 atomes de carbone ; R<sup>2</sup> représente à chaque occurrence indépendamment un groupe hydrocarboné en C<sub>4</sub> à C<sub>42</sub> à condition que au moins 50 % des groupes R<sup>2</sup> représentent un groupe hydrocarboné en C<sub>30</sub> à C<sub>42</sub> ; R<sup>3</sup> représente à chaque occurrence indépendamment un groupe organique pourvu d'au moins 2 atomes de carbone, d'atomes d'hydrogène et optionnellement d'un ou plusieurs atomes d'oxygène ou d'azote ; et R<sup>4</sup> représente à chaque occurrence indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub> ou une liaison directe à R<sup>3</sup> ou un autre R<sup>4</sup> de sorte que l'atome d'azote auquel sont liés à la fois R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> fasse partie d'une structure hétérocyclique définie par R<sup>4</sup>-N-R<sup>3</sup>, avec au moins 50 % des R<sup>4</sup> représentant un atome d'hydrogène.

25

58. Procédé selon la revendication 57, caractérisé par le fait que R<sup>1</sup> est un groupe alkyle en C<sub>12</sub> à C<sub>22</sub>.

59. Procédé selon la revendication 57 ou 58, caractérisé par le fait que R<sup>2</sup> sont des groupes ayant de 30 à 42 atomes de carbone.

60. Procédé selon l'une quelconque des revendications 39 à 59, caractérisé par le fait que le premier polymère est présent en une teneur allant de 0,01 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,05 % à 5 % en poids, et mieux allant de 0,1 % à 3 % en poids.

35

61. Procédé selon l'une quelconque des revendications 39 à 60, caractérisé par le fait que la phase grasse comprend au moins une cire.

40

62. Procédé selon la revendication 61, caractérisé par le fait que la cire est choisie dans le groupe formé par la cire d'abeilles, la cire de lanoline, les cires d'insectes de Chine, la cire de riz, la cire de Carnauba, la cire de Candellila, la cire d'Ouricury, la cire de fibres de liège, la cire de canne à sucre, la cire du Japon et la cire de sumac, la cire de montan, les cires microcristallines, les cires de paraf-



- fine, les ozokérites, la cire de cérésine, la cire de lignite, les cires de polyéthylène, les cires obtenues par la synthèse de Fisher-Tropsch, les esters d'acides gras et les glycérides concrets à 40°C, les cires obtenues par hydrogénation catalytique d'huiles animales ou végétales ayant des chaînes grasses, linéaires ou ramifiées, en C8-C32, les cires de silicone, les cires fluorées, et leurs mélanges.
- 5
63. Procédé selon la revendication 61 ou 62, caractérisé par le fait que la cire est présente en une teneur allant de 0,1 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 30 % en poids, et mieux de 1 % à 20 % en poids.
- 10
64. Procédé selon l'une quelconque des revendications 39 à 63; caractérisé par le fait que la phase grasse comprend au moins une huile choisie dans le groupe formé par les huiles d'origine minérale, animale, végétale ou synthétique, hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées, seules ou en mélange.
- 15
65. Procédé selon l'une quelconque des revendications 39 à 64, caractérisé par le fait que la phase grasse comprend au moins une huile volatile.
- 20
66. Procédé selon l'une quelconque des revendications 39 à 65, caractérisé par le fait que la phase grasse comprend une huile volatile choisie parmi les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone.
- 25
67. Procédé selon la revendication 65 ou 66, caractérisé par le fait que l'huile volatile est présente en une teneur allant de 0,1 % à 98 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 1 % à 65 % en poids.
- 30
68. Procédé selon l'une quelconque des revendications 39 à 67, caractérisé par le fait que la composition comprend une phase aqueuse contenant de l'eau ou un mélange d'eau et de solvant organique miscible à l'eau.
- 35
69. Procédé selon l'une quelconque des revendications 39 à 68, caractérisé par le fait que la composition comprend un deuxième polymère filmogène différent du premier polymère.
- 40
70. Procédé selon la revendication 69, caractérisé par le fait que le deuxième polymère filmogène est choisi dans le groupe formé par les polymères vinyliques, les polyuréthanes, les polyesters, les polyamides, les polyurées, les polymères celluliques.
71. Procédé selon la revendication 69 ou 70, caractérisé par le fait que deuxième polymère filmogène est présent en une teneur en matières sèches allant de 0,1 %

à 60 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 40 % en poids, et mieux de 1 % à 30 % en poids.

5 72. Procédé selon l'une quelconque des revendications 39 à 71, caractérisé par le fait que la composition contient au moins une matière colorante.

73. Procédé selon la revendication 72, caractérisé par le fait que la matière colorante est choisie parmi les pigments, les nacrés, les colorants hydrosolubles, les colorants liposolubles, et leurs mélanges.

10 74. Procédé selon la revendication 72 ou 73, caractérisé par le fait que la matière colorante est présente à raison de 0,01 à 50 % du poids total de la composition, de préférence allant de 0,01 % à 30 % en poids.

15 75. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la composition contient au moins un additif choisi parmi les tensioactifs, les épaississants, les antioxydants, les charges, les conservateurs, les parfums, les neutralisants, les actifs cosmétiques ou dermatologiques, et leurs mélanges.

20 76. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la composition se présente sous forme de mascara, d'eye-liner, de produit pour les sourcils, de produit pour les lèvres, de fard à joues ou à paupières, de fond de teint, de produit de maquillage du corps, de produit anti-cernes, de  
25 vernis à ongles, de produit pour les cheveux.



# RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

2817743

N° d'enregistrement  
national

FA 596690  
FR 0016164

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	FR 2 785 179 A (OREAL) 5 mai 2000 (2000-05-05)		A61K7/032 A61K7/021 A61K7/06 A61K7/48 A61K7/043
D,A	US 5 783 657 A (PAVLIN MARK S ET AL) 21 juillet 1998 (1998-07-21)		
D,A	WO 91 12793 A (OREAL) 5 septembre 1991 (1991-09-05)		
D,A	WO 95 15741 A (OREAL ; PIOT BERTRAND (FR); SIRUGUE SYLVIE (FR); PATRAUD JEANNE (FR) 15 juin 1995 (1995-06-15)		
D,A	US 3 645 705 A (SIEGFRIED WILLIAM ET AL) 29 février 1972 (1972-02-29)		
D,A	US 3 148 125 A (S J STRIANSE ET ALL.) 8 septembre 1964 (1964-09-08)		
D,A	US 5 500 209 A (BARR MORTON L ET AL) 19 mars 1996 (1996-03-19)		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int. CL. 7)
D,A	US 5 998 570 A (PAVLIN MARK S ET AL) 7 décembre 1999 (1999-12-07)		A61K
D,A	EP 0 847 752 A (OREAL) 17 juin 1998 (1998-06-17)		
D,A	EP 0 557 196 A (OREAL) 25 août 1993 (1993-08-25)		
D,A	EP 1 048 282 A (OREAL) 2 novembre 2000 (2000-11-02)		
D,A	EP 0 923 928 A (OREAL) 23 juin 1999 (1999-06-23)		
-/-			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
6 septembre 2001		Stienon, P	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

3

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

FA 596690  
FR 0016164

3

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**